

LUBRICANT COMPOSITION CONTAINING MIXED FRICTION MODIFIERS

Patent number: JP7508049T

Publication date: 1995-09-07

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International:

**C10M141/08; C10M141/12; C10M163/00; C10M167/00;
C10M141/00; C10M163/00; C10M167/00; (IPC1-7):
C10M141/08; C10M133/08; C10M135/30; C10M141/08;
C10N30/06; C10N40/04**

- european:

C10M141/08; C10M141/12; C10M163/00; C10M167/00

Application number: JP19930518516T 19930409

Priority number(s): WO1993US03378 19930409; US19920868920
19920415

Also published as:



**WO9321289 (A1) /
EP0638117 (A1)**

Report a data error here

Abstract not available for JP7508049T

Abstract of corresponding document: **WO9321289**

The present invention provides an improved lubricating oil composition for automotive internal combustion engines and transmission which comprises an oil of lubricating viscosity having admixed therewith a minor amount of friction modifier composition which reduces the coefficient of friction between moving mechanical parts, thereby providing for enhanced fuel economy. The friction modifier composition comprises a combination of an alkoxyated hydrocarbyl amine or a boronated derivative thereof and hydrocarbyl phenol sulfide. This combination of components provides for synergistic fuel economy effects particularly when used as components in automotive crankcase lubricants also containing conventional additive packages, which effects are not observed in oil which contains one or the other of these components alone.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-508049

第3部門第3区分

(43)公表日 平成7年(1995)9月7日

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

C 1 0 M 141/08

9159-4H

// (C 1 0 M 141/08

133:08

135:30)

C 1 0 N 30:06

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-518516
 (86)(22)出願日 平成5年(1993)4月9日
 (85)翻訳文提出日 平成6年(1994)10月11日
 (86)国際出願番号 PCT/US93/03378
 (87)国際公開番号 WO93/21289
 (87)国際公開日 平成5年(1993)10月28日
 (31)優先権主張番号 868, 920
 (32)優先日 1992年4月15日
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, JP, K R

(71)出願人 エクソン ケミカル パテンツ インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 07036 ニュージャージー, リンデン, イースト リンデン アベニュー 1900
 (72)発明者 ブロック, リカードー
 アメリカ合衆国 07076 ニュージャージー, スコッチ プレインズ, アシュブルック ドライブ 1532
 (74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 混合摩擦調整剤を含有する潤滑油組成物

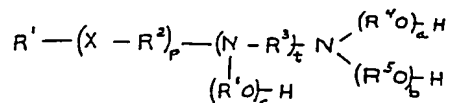
(57)【要約】

本発明は、潤滑粘度の油に、可動機械部材間の摩擦係数を減少させこれによって向上した燃費を提供する少量の摩擦調整剤組成物を混合させてなる自動車の内燃エンジン及びトランスミッション用の改良された潤滑油組成物を提供する。この摩擦調整剤組成物は、アルコキシル化ヒドロカルビルアミン又はその硼素化誘導体とヒドロカルビルフェノールスルフィドとの組み合わせからなる。この成分の組み合わせは、特に、慣用の添加剤パッケージも含有する自動車のクランクケース潤滑油の成分として使用したときに相乗的な燃費効果を提供する。この作用効果は、これらの成分の一方又は他方を単独で含有する油では観察されない。

請 求 の 範 囲

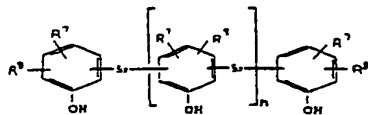
1. 主要量の潤滑粘度の油に、

(i) 一般式



〔式中、 R' は、約8～約30個の炭素原子を含有する分枝鎖又は直鎖ヒドロカルビル基であり、 R 、及び R 、はそれぞれ1～6個の炭素原子を含有する同種又は異種の分枝鎖又は直鎖アルキレン基であり、 R 、 R 、及び R 、はそれぞれ2～4個の炭素原子を含有する同種又は異種のアルキレン基であり、 X は酸素又は硫黄であり、 p は0又は1～20の範囲内の整数であり、 t は独立して0又は1であり、そして a 、 b 及び c はそれぞれ1～4の範囲内の整数である〕を有する約0.05～約1.0重量%のアルコキシル化アミン、及び

(ii) 一般式



〔式中、 R' 及び R'' は水素又は約5～40個の炭素原子を含有する同種若しくは異種のヒドロカルビル基であ

8記載の組成物。

10. n が0である請求項8記載の組成物。

11. x が1である請求項8記載の組成物。

12. ヒドロカルビルフェノールスルフィドが p -ノニルフェノールスルフィドである請求項11記載の組成物。

13. アミンが N 、 N -ビス(2-ヒドロキシエチル)牛脂アミンを含み、そしてスルフィドが p -ノニルフェノールスルフィドを含む請求項2記載の組成物。

14. アミンが約0.1～約0.5重量%のレベルで油中に存在する請求項1記載の組成物。

15. フェノールスルフィドが約0.2～約1.0重量%のレベルで油中に存在する請求項14記載の組成物。

16. 分散剤、清浄剤、酸化抑制剤、粘度調整剤、腐蝕防止剤、耐摩耗性添加剤、消泡剤及び摩擦調整剤による群から選択される有効量の少なくとも1種の添加剤を更に含有する請求項1記載の組成物。

17. 添加剤がジヒドロカルビルジチオ亜燐酸亜鉛耐摩耗性添加剤を含む請求項16記載の組成物。

18. 添加剤がグリセロールモノオレエートとグリセロールジオレエートとの混合物を含む請求項16記載の組成物。

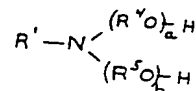
19. 添加剤がスルホン酸マグネシウム又はカルシウム清浄剤を含む請求項16記載の組成物。

特表平7-508049 (2)

ってよいが、 R' 又は R'' のうちの少なくとも1個はヒドロカルビル基であり、 x は1～4の整数であり、そして n は0又は1～4の整数である〕を有する約0.1～約2.5重量%の少なくとも1種のヒドロカルビルフェノールスルフィド、

を混合させてなる潤滑油組成物。

2. アミンが式



を有する請求項1記載の組成物。

3. R' が12～24個の炭素原子を含有する請求項1記載の組成物。

4. R' が牛脂基である請求項1記載の組成物。

5. R' 、 R'' 及び R'' が2個の炭素原子を含有する請求項1記載の組成物。

6. a 及び b がそれぞれ0である請求項2記載の組成物。

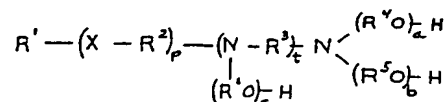
7. アミンが N 、 N -ビス(2-ヒドロキシエチル)牛脂アミン又はその磺素化誘導体である請求項2記載の組成物。

8. R' が平均して約8～約20個の炭素原子を含有し、そして R'' が主として水素である請求項1記載の組成物。

9. R'' が平均して9個の炭素原子を含有する請求項

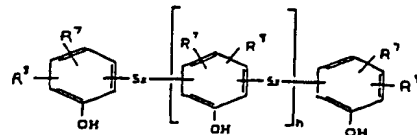
20. 添加剤が、分散剤としてのポリオレフィン置換コハク酸無水物とアルキレンポリアミンとの反応生成物又はそれらの磺素化誘導体を含む請求項16記載の組成物。

21. 潤滑油組成物に、(1)一般式



〔式中、 R' は、約8～約30個の炭素原子を含有する分枝鎖又は直鎖ヒドロカルビル基であり、 R 、及び R 、はそれぞれ1～6個の炭素原子を含有する同種又は異種の分枝鎖又は直鎖アルキレン基であり、 R 、 R 、及び R 、はそれぞれ2～4個の炭素原子を含有する同種又は異種のアルキレン基であり、 X は酸素又は硫黄であり、 p は0又は1～20の範囲内の整数であり、 t は独立して0又は1であり、そして a 、 b 及び c はそれぞれ1～4の範囲内の整数である〕を有する約0.05～約1.0重量%のアルコキシル化アミン、及び

(ii) 一般式

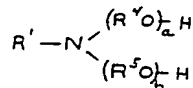


〔式中、 R' 及び R'' は水素又は約5～40個の炭素原

子を含有する同種若しくは異種のヒドロカルビル基であってよいが、 R' 又は R'' のうちの少なくとも1個はヒドロカルビル基であり、 x は1~4の整数であり、そして n は0又は1~4の整数である]を有する約0.1~約2.5重量%の少なくとも1種のヒドロカルビルフェノールスルフィド、

を混合することからなる潤滑油組成物の摩擦特性の向上法。

22. アミンが式



を有する請求項21記載の方法。

23. R' が12~24個の炭素原子を含有し、 R'' 及び R'' が2個の炭素原子を含有し、そして a 及び b がそれぞれ1である請求項22記載の方法。

24. R' がノニルであり、 x が1でありそして n が0である請求項23記載の方法。

号、ポリイソブテニルコハク酸無水物-アミノアルコールのモリブテン錯体について記載する米国特許第4176074号、二量脂肪酸のグリセロールエステルを開示する米国特許第4105571号、アルカンホスフィン酸塩を開示する米国特許第3779928号、ホスホネーとオレアミドとの反応生成物を開示する米国特許第3778375号、 ϵ -カルボキシアリキレンヒドロカルビルスクシンイミド、 ϵ -カルボキシアリキレンヒドロカルビルコハク酸及びこれらの混合物を開示する米国特許第3852215号、 N -(ヒドロキシアリキル)アルケニルスクシンアミド酸又はスクシンイミドを開示する米国特許第3879306号、ジ(低級アルキル)ホスファイトとエポキシドとの反応生成物を開示する米国特許第3932290号、及び燐酸化 N -(ヒドロキシアリキル)アルケニルスクシンアミドのアルキレンオキシド付加物を開示する米国特許第4028258号に見い出される。

摩擦調整剤の他の公知の種類としては、下記的一般式1及び2によって表わされるようなアルコキシ化ヒドロカルビルモノ又はポリアミンが挙げられる。これらのアミンは、米国特許第3711406号、同3796662号、同3933659号、同4010106号、同4129508号、同4170560号、同4231883号及び同4795583号に開示されるような N 、 N -ビス(2-ヒドロアルキル)ヒドロカルビルアミン

混合摩擦調整剤を含有する潤滑油組成物

発明の分野

本発明は、少量のアルキル化フェノールスルフィドとアルコキシ化ヒドロカルビルアミンとの摩擦調整剤組み合わせを含有しそして向上した燃料経済性を示す潤滑油組成物に関する。

関連技術の説明

ガソリン及びディーゼルエンジン車両において燃費の向上を示す潤滑油組成物を提供することは、自動車及び石油業界の目標である。これらの目標を達成するために、エンジン又はトランスミッションの可動部材間の摩擦を有意に減少させるクランクケース油及びトランスミッション油用の添加剤が開発されてきた。この摩擦の減少を形を変えて表わせば、内燃エンジンによって消費される燃料の容量当たりの自動車の走行距離の増大に相当する。現代の潤滑油組成物は複雑な処方物であるので、かかる添加剤は、油中に存在する他の成分と相溶性でなければならず、しかも分散性、粘度安定性、腐蝕、酸化抑制等のような慣用の潤滑油添加剤の多数の他の機能に対して悪影響を及ぼすべきでない。

公知の油添加剤又は変性剤の代表的な例は、脂肪酸エステル及びアミドを開示する米国特許第3933659

の如き物質が挙げられる。

更に、米国特許第4086172号は、アルコキシ化脂肪アミンのような油溶性ヒドロキシアミンと芳香族スルフィドのような油溶性酸化防止剤成分との混合物からなる潤滑油用の添加剤組み合わせを開示している。この混合物は、潤滑油に対して向上した酸化防止性を付与すると言われている。

米国特許第4938880号は、フェノールスルフィドの金属塩及び摩擦調整剤を含有することができる潤滑油組成物を開示している。

米国特許第4764294号は、燐酸金属、カルバミン酸金属及びアルキルヒドロキシアリールスルフィド(ノニルフェノールスルフィド)を含む潤滑油添加剤組み合わせを開示している。これらの3種の添加剤の組み合わせは、耐摩耗性及び摩擦減少性を付与する際に相乗的な向上を提供すると言われている。

米国特許第4587026号は、摩擦減少及び安定性向上に有用な油添加剤を開示している。この添加剤は、アルキル化フェノールスルフィドと燐素含有化合物とアルコキシ化アミン(これはビス(2-ヒドロキシエチル)オレアミドを包含することができる)との反応生成物を形成するとによって製造されたアミン燐化濃厚物である。この特許の請求項22には、反応生成物の明確な構造が示されている。

本発明は、潤滑油組成物に特定の割合で添加された、

特表平7-508049 (4)

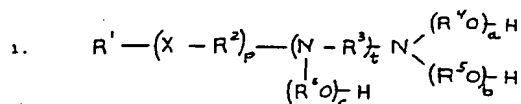
ここに規定する如き1種以上のアルコキシル化ヒドロカルビルアミンと1種以上のアルキル化フェノールスルフィドとの組み合わせは、かかる潤滑油組成物に対して同等の量のどちらかの成分の単独よりも向上した摩擦調整性を付与するという発見に基づく。

発明の概要

本発明は、自動車の内燃エンジン及びトランスミッション用の向上した潤滑油組成物であって、潤滑粘度の油に、可動機械部材間の摩擦係数を減少させこれによって向上した燃料経済性を提供する少量の摩擦変性剤組成物を混合させてなる潤滑油組成物を提供するものである。この摩擦変性剤組成物は、アルコキシル化ヒドロカルビルアミンとアルキル化フェノールスルフィドとの組み合わせからなる。この成分の組み合わせは、特に、慣用の添加剤パッケージも含有する自動車のクランクケース潤滑剤において成分として使用したときに相乗的な燃料経済性を提供する。この作用効果は、これらの成分の一方又は他方を単独で含有する油では観察されない。

詳細な説明

本発明の摩擦調整剤組成物中の1つの成分として好適なアルコキシル化アミンは、一般式1、



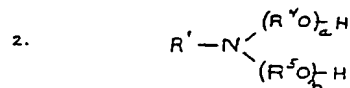
りである]を有する式1のモノアミン亜種(ここで、p及びtはそれぞれ0である)である。

式2に示すような本発明の最も好ましい具体例では、R'は、12~24個の炭素原子を有する飽和又はエチレン式不飽和ヒドロカルビル基、特に、牛脂アミン、オレイルアミン、ステアシルアミン、ラウリルアミン、ベヘニルアミン等及びそれらの混合物から誘導される基であり、R⁴及びR⁵はそれぞれ2又は3個の炭素原子を含有し、そしてa=b=1である。

本発明の範囲内に入るより好ましいアルコキシル化アミンの例としては、N、N'-トリ(2-ヒドロキシエチル)-N-オクタデシルプロピレンジアミン、N、N'-トリ(2-ヒドロキシエチル)-N-オクタデセニルプロピレンジアミン、N、N'-トリ(2-ヒドロキシエチル)-N-ヘキサデシルプロピレンジアミン、N、N'-トリ(3-ヒドロキシプロピル)-N-オクタデカジエニルプロピレンジアミン、N、N'-トリ(2-ヒドロキシエチル)-N-オクタデシルエチレンジアミン、N、N'-トリ(2-ヒドロキシエチル)-N-オクタデセニルエチレンジアミン、N、N'-トリ(2-ヒドロキシエチル)-N-テトラデシルプロピレンジアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)オレイルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)ステアシルアミン、N、N'-ジ(3-ヒドロキシプロピル)テトラデシル

を有し、そしてその酸素化誘導体も包含する。上記式において、R'は、約8~約30個の炭素原子を含有する分枝鎖又は直鎖ヒドロカルビル基であり、R⁴及びR⁵はそれぞれ1~6個の炭素原子を含有する同種又は異種の分枝鎖又は直鎖アルキレン基であり、R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ2~4個の炭素原子を含有する同種又は異種のアルキレン基であり、Xは酸素又は硫黄であり、pは0又は1~20の範囲内の整数であり、tは独立して0又は1であり、そしてa、b及びcはそれぞれ1~4の範囲内の整数である。より好ましい具体例では、R'は12~24個の炭素原子を含有する飽和又はエチレン式不飽和ヒドロカルビル基であり、R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ2又は3個の炭素原子を含有し、Xは酸素であり、そしてa、b及びcはそれぞれ1又は2の整数である。上記の式において、p及びtは両方とも1であってよく、又はp又はtのどちらか、それらの他方が0であるときには1であってよく、又はpはtが0であるときには1~20であってよい。

最も好ましい具体例では、アルコキシル化アミンは、式2



[式中、R'、R⁴、R⁵、a及びbは先に記載した通

アミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)オクタデシルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)エイコシルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)牛脂アミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシプロピル)牛脂アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(ヒドロキシエトキシエチル)-n-ドデシルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)-1-メチルウンデシルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエトキシエトキシエチル)-1-エチルオクタデシルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)-n-ドデシルオキシエチルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)ラウリルオキシエチルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)ステアシルオキシエチルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)-n-ドデシルオキシプロピルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)ステアシルオキシプロピルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)ドデシルチオエチルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)ドデシルチオプロピルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)ヘキサデシルチオエチルアミン、N、N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)ヘキサデシルチオプロピルアミン、N-2-ヒドロキシエチル-N-[N', N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチルアミン]オクタデシルアミン、N-2-ヒドロキシエチル-N-[N', N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチルアミン]ステアシルアミン及び類似物、並びにそれ

特表平7-508049 (5)

らの硝素化誘導体が挙げられる。

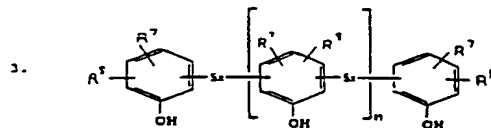
最も好ましいアルコキシ化アミンの例は、式2においてR₁及びR₂がそれぞれ2個の炭素原子を有するようなものであり、そしてN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)牛脂アミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-n-ドデシルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-1-メチルトリドデシルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ヘキサデシルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オクタデシルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オクタデセニルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)オレイルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ステアシルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ウンデシルアミン、及びこれらの硝素化誘導体を包含する。

ヒドロキシルアミン化合物は、そのまま使用することができる。しかしながら、それらは、酸化硝素、ハロゲン化硝素、メタボレート、硝酸、又はモノ-、ジ-及びトリアルキルボレートのようなモノ-、ジ-若しくはトリオルガノボレートの如き硝素化合物との付加物又は反応生成物の形態で使用することもできる。かかる付加物又は誘導体は、上記のアミンに硝素化剤を接触させることによって製造することができる。好ましい硝素化剤としては、硝酸及び硝酸エステル例えば硝酸トリブチルが挙げられる。アミン中に存在するヒドロキシル基に対

して化学量論的量の硝素化剤を使用することができ、又は50~100%まで若しくはそれ以上の過剰量の硝素化剤を使用することができ、そしてこれがある種の用途ではしばしば望ましい。かくして、硝素化は全体的又は部分的であってよい。通常、硝素化レベルは、硝素化誘導体において硝素約0.05~約7重量%の間を変動する。

好ましくは、硝素化誘導体は、アルコール又は炭化水素溶剤の存在下に製造される。しかしながら、溶剤の存在は必須ではない。使用するならば、それは反応性又は非反応性であってよい。好適な非反応性溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。好適な反応性溶剤としては、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール等が挙げられる。反応温度は、約70℃~約250℃であってよいが、約110~約170℃が好ましい。

本発明の摩擦変性剤組成物中の第二の必須成分は、次の一般式3



〔式中、R'及びR''は水素又は約5~40個の炭素原子を含有する同種若しくは異種のヒドロカルビル基であってよいが、R'又はR''のうちの少なくとも1個はヒ

ドロカルビル基であり、xは1~4の整数であり、そしてnは0又は1~4の整数である〕を有するヒドロカルビルフェノールスルフィドのうちの1種又はそれらの混合物である。好ましい具体例では、R'はフェノールスルフィド化合物を油溶性にするのに十分な長さのアルキル基であり、そして好ましくは平均して約8~20個の炭素原子を含有し、nは0、1又は2好ましくは0であり、xは1又は2好ましくは1であり、そしてR''は水素である。本発明の最も好ましい具体例では、R'はヒドロキシル基に対してp-位置に位置され、そして硫黄はヒドロキシル基に対してo-位置で芳香族核に結合されている。

ヒドロカルビルフェノールスルフィドは、潤滑剤組成物において主として酸化防止剤として使用されている公知の物質である。これらは、ヒドロカルビルフェノールの直接硫化によって又は二塩化硫黄もしくは一塩化硫黄のようなハロゲン化硫黄との反応によって容易に製造することができる。反応生成物は、一般には、混成フェノールスルフィド異性体を含むが、前記の特定の異性体が混合物の主要成分を構成する。

本発明で使用するのに好ましいフェノールスルフィドは、主としてC₆~C₁₀フェノールモノスルフィドを基材とし、そして主要異性体としてp-ニルフェノールモノスルフィド及びp-デシルフェノールモノスルフィドを含む。

本発明の摩擦調整剤組成物を配合することができる潤滑油ベースとしては、天然及び合成潤滑油並びにそれらの混合物を含めて、ジゼル及びガソリンエンジンの両方用の潤滑粘度の自動車用クラウンケース及びトランスミッション油が挙げられる。

天然油としては、ヒマシ油又はラード油のような動物油又は植物油、液体石油及び水素化精製油、パラフィン、ナフテン及び混成パラフィン-ナフテン型の溶剤処理又は酸処理鉱物性潤滑油が挙げられる。また、石炭又は頁岩から誘導される潤滑粘度の油も有用なベース油である。

合成潤滑油としては、重合及び共重合オレフィン(例えば、ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレン共重合体)、塩素化ポリブチレン、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン)のような炭化水素及びハロ置換炭化水素、アルキルベンゼン(例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジニルベンゼン、ジ(2-エチルヘキシル)ベンゼン)、並びにポリフェノール(例えば、ピフェニル、テルフェニル、アルキル化ポリフェニル)が挙げられる。

公知の合成潤滑油の他の群は、アルキレン重合体及び共重合体並びにそれらの誘導体(ここで、末端ヒドロキシル基はエステル化又はエーテル化によって変性されている)である。これらは、エチレンオキシド又はプロピ

特表平7-508049 (6)

レンオキシドの重合によって製造されたポリオキシアルキレン重合体によって例示され、そしてその例としてはこれらのポリオキシアルキレン重合体のアルキル又はアリールエーテル、例えば、1000の平均分子量を有するメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、500~1000の分子量を有するポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、1000~1500の分子量を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテル、並びにテトラエチレングリコールの酢酸エステル、混成C₁₈~C₂₀脂肪酸エステル及びC₁₈オキシ酸ジエステルのようなそれらのモノ-及びポリカルボン酸エステルが挙げられる。

合成潤滑油の他の好適な群は、ジカルボン酸（例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸及びアルケニルマロン酸）と様々なアルコール（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル及びプロピレングリコール）との1種以上のエステルを包含する。これらのエステルの具体的な例としては、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソプロピル、ア

ゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ドデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、並びに1モルのセバシン酸を2モルのテトラエチレングリコール及び2モルの2-エチルヘキサン酸を反応させることによって形成される複雑なエステルが挙げられる。

また、合成油として有用なエステルは、C₁₈~モノカルボン酸及びポリオール及びポリオールエーテル例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びトリペンタエリスリトールから作られたものも挙げられる。

合成潤滑油の他の有用な群は、ポリアルキル-、ポリアリール-ポリアルコキシ-又はポリアリールオキシシロキサン油及びシリケート油のような珪素基材油である。これらの例としては、珪酸テトラエチル、珪酸テトライソプロピル、珪酸テトラ(2-エチルヘキシル)、珪酸テトラ(4-メチル-2-エチルヘキシル)、珪酸テトラ(p-トールフェニル)、ヘキサ(4-メチル-2-ペンタキシ)ジシロキサン、ポリ(メチル)シロキサン及びポリ(メチルフェニル)シロキサンが挙げられる。他の合成潤滑油は、燐含有酸の液状エステル（例えば、燐酸トリクレジル、燐酸トリオクチル、デシルホスフィン酸のジエチルエステル）及び重合体テトラヒドロフランを包含する。

本発明の潤滑油中には、未精製油、精製油及び再精製油を使用することができる。未精製油は、天然又は合成源から直接得られたものであって、更なる精製処理を行っていないものである。例えば、乾留操作から直接得られた頁岩油、蒸留から直接得られた石油、又はエステル化プロセスから直接得られたエステルであって、更なる処理を行わずに使用されるものが未精製油である。精製油は未精製油と同様であるが、但し、それらは1つ以上の特性を向上させるために1つ以上の精製工程で更に処理されたものである。当業者には、蒸留、溶剤抽出、酸又は塩基抽出、ろ過及びパーコレーションの如き多くのかかる精製技術が知られている。再精製油は、精製油を得るのに使用されると同様の方法であるが、しかし使用に既に供された精製油に対して適用された方法によって得られる。かかる再精製油は再生油又は再加工油としても知られ、そして使い切った添加剤や油分解生成物を除去する技術によって追加的に加工処理される場合がある。

本発明の摩擦調整剤組成物中の成分は、それぞれ、エンジン又は他の装置の機械部品間の摩擦係数を減少させこれによって燃料経済性を向上させる量で潤滑油ベース材料中に混和される。一般的に言って、ベース油中に添加されるアルコキシ化アミンの量は、約0.05~1.0重量%そして好ましくは約0.1~0.5重量%の範囲内である。ベース油中に添加されるヒドロカルビル

フェノールスルフィドの量は、約0.1~2.5重量%そして好ましくは約0.2~1.0重量%の範囲内である。アルコキシ化アミン対ヒドロカルビルフェノールスルフィドの好ましい重量比は、0.2:1~2.5:1そして好ましくは約0.4:1~1.5:1の範囲内である。最も好ましくは、フェノールスルフィドは、アミンの量よりも過剰の量で、好ましくは少なくとも約2:1~5:1の重量過剰で存在する。

また、本発明の潤滑油には、好ましくは、完全配合油を形成するために1種以上の追加的な添加剤が混合される。かかる添加剤としては、分散剤、清浄剤、酸化防止剤、粘度調整剤、腐蝕防止剤、他の摩擦調整剤、消泡剤、耐摩耗性添加剤等が挙げられる。

使用することができる好適な分散剤は斯界に知られている。好ましい群の分散剤は無灰分散剤であって、これらは通常モノ-又はジカルボン酸の窒素含有油溶性塩、アミド、イミド又はエステルである。特に好ましい分散剤は、ポリイソブテニルコハク酸無水物のようなポリオレフィン置換コハク酸無水物とアルキレンポリアミンとの反応生成物であり、そしてこれは窒素又は銅の源で更に処理されることができる。かかる物質は米国特許第4938880号に開示されているので、必要ならばそれを参照されたい。かかる分散剤は、一般には、約0.1~約1.0重量%の範囲内の量で油中に添加される。

無灰分散剤と共に金属含有錆止め添加剤及び/又は清

特表平 7-508049 (7)

浄剤がしばしば使用される。かかる洗浄剤及び錆止め添加剤としては、スルホン酸の金属塩、脂肪酸エステル例えばグリセロールモノー及び／又はジステアレート（これは摩擦調整剤としても働く）、アルキルフェノール、硫化アルキルフェノール、サリチル酸アルキル、ナフテン酸塩、並びに他の油性モノー及びジカルボン酸が挙げられる。洗浄剤としてしばしば使用される高塩基性即ち過塩基性金属塩としては、カルシウム又はマグネシウムフェナート、硫化フェナート及び／又はスルホネートが挙げられる。通常、これらの金属含有抑制剤及び洗浄剤は、全潤滑油組成物の重量を基にして約 0.01～1.0 重量% 好ましくは約 0.1～5 重量% の量で潤滑油中に使用される。マリンジゼル用潤滑油には、典型的には、かかる金属含有抑制剤及び洗浄剤が約 2.0 重量% までの量で使用される。

また、潤滑油は、1 種以上の好適な酸化防止剤及び／又は酸化抑制剤を含有することもできる。好適な酸化防止剤としては、フェノール、ヒンダードフェノール、ビスフェノール、硫化フェノール、カテコール、アルキル化及び硫化アルキル化カテコール、ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミン及びフェニル-1-ナフチルアミン、アルキル及びアリールボレート、ホスファイト及びホスフェート、トリアルキル及びトリアリールジチオホスフェート等が挙げられる。他の酸化防止剤としては、油性銅化合物が挙げられる。この銅化合物は、

銅酸化防止剤は、一般には、金属約 50～500 ppm（重量比）の量で油に添加される。

腐蝕抑制剤（腐蝕防止剤としても知られている）は、潤滑油組成物が接触するところの金属部材の劣化を減少させるものである。腐蝕抑制剤の例は、燐硫化炭化水素、及び燐硫化炭化水素にアルカリ土類金属硫化物又は水酸化物を好ましくはアルキル化フェノール若しくはアルキルフェノールの存在下にそしてまた好ましくは二硫化炭素の存在下に反応させることによって得られる生成物である。燐硫化炭化水素は、ポリイソブチレンの如き C₃～C₁₀ オレフィン重合体の重量石油留分であるテルペンのような好適な炭化水素を 5～30 重量% の燐硫化物と 150～600℃ の範囲内の温度で 0.5～15 時間反応させることによって製造される。燐硫化炭化水素の中和は、米国特許第 1969324 号に教示される態様で行うことができる。

酸化抑制剤は、鉱油が使用中に劣化する傾向を減少させるものである。この劣化は、金属表面上でのスラッジ及びワニス様付着物の如き酸化生成物の形成並びに粘度の上昇によって立証することができる。かかる酸化抑制剤としては、好ましくは C₃～C₁₀ アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、カルシウムノニルフェノールスルフィド、バリウム- α -ナフチルフェニルスルフィド、ジナフチルフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、燐硫化又は硫化炭

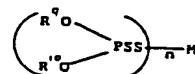
第一銅及び第二銅の形態にあってよい。銅は、ジヒドロカルビルチオ-又はジチオ燐酸銅の形態にあってよい。別法として、銅は、合成又は天然カルボン酸の銅塩として添加することができる。これらの例としては、ステアリン酸又はパルミチン酸のような C₁₀～C₁₈ 脂肪酸が挙げられる。オレイン酸のような不飽和酸又は分子量 200～500 のナフテン酸のような分枝状カルボン酸又は合成カルボン酸が好ましい。何故ならば、得られるカルボン酸銅の取扱性及び溶解性が向上するからである。また、油性銅ジチオカルバメートも有用である。また、銅スルホネート、フェナート及びアセチルアセトネートも使用することができる。銅酸化防止剤は、ヒドロカルビル置換 C₃～C₁₀ モノ不飽和ジカルボン酸形成性反応生成物の銅塩からなることができる。この反応生成物は、900～1400（例えば、700～1200）の数平均分子量を有する C₃～C₁₀ モノオレフィンの重合体に C₃～C₁₀ モノ不飽和酸物質を反応させることによって形成される。これらの例は、ヒドロカルビル置換 C₃～C₁₀ モノ不飽和ジカルボン酸形成性反応生成物の銅塩である。この反応生成物は、900～1400 の数平均分子量を有する C₃～C₁₀ モノオレフィンの重合体に酸、無水物及びエステル基よりなる群から選択されるコハク酸部分を反応させることによって形成され、ここで重合体 1 モル当たり平均して約 0.8～1.6 モル割合のコハク酸部分が存在する。

化水素等が挙げられる。

流動点降下剤は、油が流動するときの温度又は油を注ぐことができる温度を低下させるものである。かかる降下剤は周知である。油の低温流動性を最適化するのに有用なものの典型的な例は、C₃～C₁₀ ジアルキルマレート/酢酸ビニル共重合体、ポリメタクリレート及びワックスナフタリンである。

発泡の制御は、ポリシロキサン型の消泡剤、例えば、シリコン油及びポリジメチルシロキサンによって提供することができる。

油中に含めることができる他の群の添加剤は、耐摩耗性添加剤としてしばしば使用されそして酸化防止活性も提供するジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩である。これらの化合物は、全体的には、式



〔式中、R^{*}及びR^{'*}はそれぞれ独立して、3～約13個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、Mは金属であり、そしてnはMの原子価に等しい整数である〕によって特徴づけることができる。ホスホロジチオエート構造中のヒドロカルビル基としては、アルキル、シクロアルキル又はアルカール基（これは、エーテル又はエステル結合を含んでもよくそしてハロゲン又はニトロの如き置換基も含んでもよい）が挙げられる。アルキ

特表平7-508049 (8)

ル基の例としては、イソプロピル、イソブチル、*n*-ブチル、第二ブチル、アミル、*n*-ヘキシル、メチルイソブチル、カルビニル、ヘブチル、2-エチルヘキシル、ジイソブチル、イソオクチル、ノニル、ベヘニル、デシル、ドデシル、トリデシル等が挙げられる。低級アルキルフェニル基の例としては、キシリル、クレジル、ブチルフェニル、アミルフェニル、ヘブチルフェニル等が挙げられる。シクロアルキル基も同様に有用であり、そしてこれらの例としては主としてシクロヘキシル及び低級アルキルシクロヘキシル基が挙げられる。また、多くの置換炭化水素基、例えば、クロルペンチル、ジクロルフェニル及びジクロルデシルも使用することができる。

これらの化合物は、先ず適当なホスホロジチオン酸を形成し次いでこの生成物に適当な金属含有化合物を反応させることによって製造される。

ホスホロジチオン酸は、五硫化燐にアルコール、フェノール、アルコールの混合物、フェノールの混合物又はアルコールとフェノールとの混合物を反応させることによって製造される。この反応は、五硫化燐1モル当たり4モルのアルコール又はフェノールを必要とし、そして約50〜約200℃好ましくは約50〜約150℃の温度範囲内で実施することができる。かくして、0, 0-ジ-*n*-ヘキシルホスホロジチオン酸の製造は、五硫化燐に4モルの*n*-ヘキシルアルコールを約100℃で約2時間反応させることを包含する。硫化水素が離脱され

、そして残留物が所定の酸である。この酸の金属塩の製造は、金属酸化物との反応によって行うことができる。これらの2種の反応体を単に混合して加熱すれば、反応を起こさせるのに十分であり、そして得られた生成物は本発明の目的に対して十分なだけの純度を有する。

本発明において有用なホスホロジチオン酸ジヒドロカルビルの金属塩としては、第I族の金属、第II族の金属、アルミニウム、鉛、錫、マンガン、コバルト及びニッケルを含有するような塩が挙げられる。好ましい金属としては、第II族の金属、錫、鉄、コバルト、鉛、マンガ、ニッケル及び銅が挙げられる。亜鉛及び銅が特に有用な金属である。酸と反応させることができる金属化合物の例としては、酸化リチウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、酸化銅、水酸化ストロンチウム、酸化カドミウム、水酸化カドミウム、酸化バリウム、炭酸鉄、水酸化銅、水酸化鉛、ブチル酸銅、水酸化コバルト、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル等が挙げられる。

ある場合には、金属反応体と組み合わせて少量の酢酸金属又は酢酸のようなある種の成分を加えると、反応が促進されそして改善された生成物がもたらされる。例えば、所要量の酸化亜鉛と組み合わせて約55までの酢酸亜鉛を使用すると、ホスホロジチオン酸亜鉛の生成が促

進される。

1つの好ましい具体例では、上記式におけるアルキル基R¹及びR²は、イソプロピルアルコール、第二ブチルアルコール、2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール並びにこれらの混合物のような第二アルコールから誘導される。

これらの化合物は、一般には、約0.01〜約5重量%好ましくは約0.1〜約3重量%の範囲内で潤滑油組成物中に配合される。好ましい化合物は、ジヒドロカルビルジチオ亜燐酸亜鉛である。

粘度調整剤は、潤滑油に対して高温及び低温操作性を付与し、それを高められた温度において比較的粘性のままにし、しかも低温において受け入れ得る粘度又は流動性を示す。粘度調整剤は、一般には、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリアクリレート及びポリオレフィンを含めた高分子量重合体である。また、粘度調整剤は、他の特性又は性能を含めるために、例えば分散性を付与するために誘導体化されることもできる。これらの油溶性粘度調整用重合体は、一般には、ゲル透過クロマトグラフィー又は浸透圧法によって測定したときに、10⁴〜10⁶好ましくは10⁴〜10⁵例えば2,000〜250,000の数平均分子量を有する。

好適な炭化水素重合体の例としては、 α -オレフィン及び内部オレフィンの両方を含めた2種以上のC₆〜C₁₂

。オレフィン単量体（これは、直鎖又は分枝鎖、脂肪族、芳香族、アルキル-芳香族、シクロ脂肪族等であってよい）、例えばC₆〜C₁₂オレフィンのホモ重合体及び共重合体が挙げられる。特に好ましい重合体は、ポリイソブチレン、C₆及びそれよりも高級の α -オレフィンのホモ重合体及び共重合体、アタクチックポリプロピレン、ハロゲン化重合体、スチレンと例えばイソブレン及びノルボルネン又はブタジエンとの共重合体及び三元重合体並びにそれらの水素化誘導体である。重合体は、例えば混練、押出、酸化又は熱分解によって分子量を減成させることができ、そして酸素を含有することができる。

これらの粘度調整剤は、通常、約0.1〜約10重量%の範囲内のレベルで油組成物に添加される。

また、摩擦調整剤を比較的高いレベルで含有する潤滑油組成物の相溶性を安定化させる働きをする添加剤を含めるのが望ましい場合もある。かかる添加剤の例としては、ヒドロカルビル置換コハク酸、より好ましくはポリオレフィン置換コハク酸無水物（ここで、ポリオレフィンは、約500〜10,000好ましくは約1000〜3000の数平均分子量を有する）が挙げられる。好ましいポリオレフィン置換基としては、ポリイソブチレン、ポリブテン-1、並びにブテン-1とエチレン及びノルボルネンとの共重合体が挙げられる。この目的に対する好ましい相溶剤は、ポリイソブチニルコハク酸無水物である。この成分は、約0.1〜5重量%の範囲

特表平7-508049 (9)

内のレベルで潤滑油組成物中に存在させてよく、そして摩擦調整剤の総重量とほぼ同じレベルで存在するのが好ましい。

これらの多数の添加剤のうちの1種以上を含有する組成物は、典型的には、それらの通常の固有機能を提供するのに有効な量で物理的混合によって潤滑油中に混合される。

本発明の範囲内の組成物によって提供される潤滑の向上は、Sequence VI Dynamometer Fuel Economy testと称されるもの、より具体的にはASTM Sequence VI test method RR: D0-2: 1204と記載されるものを使用して例証することができる。この試験は、150°F又は275°Fの比較的一定のエンジン油温度を維持するための冷却手段を装備し、そしてエンジン速度及び出力を厳格に制御することができるように動力吸収型動力計に連結された3.8リットルのビュイックV6エンジンを使用して実施される。

評価しようとする潤滑油を先ずエンジンにフラッシングし、そして225°Fの油温度で32時間老化させる。次いで、エンジンを特定の速度及び出力にセットし、そして150°F及び275°Fの2つの試験段階の温度で試験を行う。工業標準粘度及び摩擦調整基準油を使用して、各々の実験に先立ってエンジンを検定する。各段階において、ブレーキの平均消費量を計算する。測定段階の完了後に、エンジン中の潤滑油を洗浄液でフラッ

シングし、次いでSAE30ベースライン油に注ぎ、そして測定を反復する。次いで、これらの測定値を使用してベースライン油に対する対象油のEquivalent Fuel Economy Improvement (E F F I) を計算する。

ここに報告されるデータは、完全ASTM Sequence VI test cycleか、又は試験油を短縮された時間の間老化させるところのSequence VI testの短縮変法 (Sequence VI screener test と称されている) のどちらかから集められた。

次の実施例は、本発明を更に例示するものである。

例1~7

約94.5容量部の鉱油に総量を100部にするのに有効な量で次の添加剤成分、

- ・ポリブテニルコハク酸無水物ポリアミン生成物(礬素化)、
- ・塩基性石油スルホン酸マグネシウム、
- ・混成2-メチルプロパノール、ペンタン-1-オール及び3-メチルブタノールホスホロジチオエートの亜鉛塩、
- ・油溶性銅化合物、
- ・ビスアルカールアミン、
- ・解乳化剤、
- ・消泡剤、
- ・流動点降下剤、
- ・粘度調整剤、

を混合させることによってベース対照SAE10M-30処方物を調製した。

このベース対照処方物を取り、次の摩擦調整剤成分を次の容量(V)で加えた。

- 例1: 対照処方物+0.5%V. 混成ノニルフェノールスルフィド*
- 例2: 対照処方物+0.2%V. N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)牛脂アミン
- 例3: 対照処方物+0.5%V. 混成ノニルフェノール

スルフィド*+0.2%V. N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)牛脂アミン

例4: 対照処方物+0.2%V. N, N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)牛脂アミン

例5: 対照処方物+0.5%V. 混成ノニルフェノールスルフィド*+0.2%V. N, N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)牛脂アミン

例6: 対照処方物+0.2%V. 礬素化N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)牛脂アミン

例7: 対照処方物+0.5%V. 混成ノニルフェノールスルフィド*+0.2%V. 礬素化N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)牛脂アミン

* 67重量%活性成分

対照処方物及び例1~7の各処方物に対して、上記のSequence VI dynamometer fuel economy screener testを行った。記録されたE F F I試験結果は次の通りである。

記録されたE F F I試験結果

| | |
|----|------|
| 対照 | 1.81 |
| 例1 | 1.74 |
| 例2 | 2.28 |
| 例3 | 2.65 |
| 例4 | 1.86 |
| 例5 | 2.15 |
| 例6 | 2.08 |

例 7

2. 9 1

試験結果は、混成ノニルフェノールスルフィド (NPS) を対照ベース処方物に対して 0.5 容量 % のレベルで単独で加えると、対照と比較して E F E I 試験結果の低下が実際に引き起こされることを示している (1. 7 4 対 1. 8 1)。例 3 におけるように NPS を N. N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 牛脂アミンとそれぞれ 0.5 容量 % 及び 0.2 容量 % で組み合わせると、2. 6 5 の E F E I 試験結果が得られるが、これは、このアミンを例 2 におけるように 0.2 容量 % で単独で使用した場合の実際の E F E I 値よりも優れている。加えて、対照ベース処方物と一緒に使用した NPS は E F E I 値の低下をもたらすので、記録された E F E I 試験結果は、予測されるよりも高いものである。

NPS を例 5 に示されるように N. N-ビス (2-ヒドロキシプロピル) 牛脂アミンと、また例 7 に示されるように疎素化 N. N-ビス (2-ヒドロキシプロピル) 牛脂アミンと組み合わせるときにも、同様の予測されない結果が得られる。

かくして、アルコキシル化アミン摩擦調整剤を含有する潤滑油処方物中に本発明のヒドロカルビルフェノールスルフィド (これは、それ自体では摩擦向上特性を全く示さない) を含めると、潤滑油の潤滑性の有意程度で且つ相乗的な向上がもたさされる。

国際調査報告

PCT/US 93/03378

| | | | |
|---|---|---|--|
| 1. CLASSIFICATION BY SUBJECT MATTER | | International Classification No. | |
| Int. Cl. 5 C10M141/08; C10M141/12; C10M163/00; C10M167/00 | | | |
| H. FIDELITY STANDARD | | | |
| Int. Cl. 5 C10M | | | |
| 10. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
| A | US, A. 4 587 026 (A.G. HODODSKY) 6 May 1988 cited in the application see column 2, line 39 see column 2, line 50 see column 4; example 1 | 1-6, 8-12, 21-24 | |
| A | EP, A. 0 314 843 (UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA) 10 May 1989 see page 16, line 54 see page 18, line 25 - line 26 see page 19; example 2 | 1-7, 21-23 | |
| <p>* Excerpted from the patent document, if the document is not available in the language of the patent office, the excerpt should be provided in the language of the patent office.</p> <p>* Excerpted from the patent document, if the document is not available in the language of the patent office, the excerpt should be provided in the language of the patent office.</p> <p>* Excerpted from the patent document, if the document is not available in the language of the patent office, the excerpt should be provided in the language of the patent office.</p> <p>* Excerpted from the patent document, if the document is not available in the language of the patent office, the excerpt should be provided in the language of the patent office.</p> <p>* Excerpted from the patent document, if the document is not available in the language of the patent office, the excerpt should be provided in the language of the patent office.</p> <p>* Excerpted from the patent document, if the document is not available in the language of the patent office, the excerpt should be provided in the language of the patent office.</p> | | | |
| 11. CLARIFICATION | | | |
| Date of the Agent's Communication to the International Search | | Date of the Agent's Communication to the International Search | |
| 21 JULY 1993 | | 02 08 92 | |
| International Search Report | | International Search Report | |
| EUROPEAN PATENT OFFICE | | HILGENA K. J. | |

国際調査報告

US 9303378
SA 73029

| | | | |
|---|--|---------------------------------------|--|
| 11. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | International Classification No. | |
| Int. Cl. 5 C10M141/08; C10M141/12; C10M163/00; C10M167/00 | | | |
| H. FIDELITY STANDARD | | | |
| Int. Cl. 5 C10M | | | |
| 10. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
| A | US, A. 4 170 560 (V. LOVE) 9 October 1979 see column 4, line 21 - line 22 see column 4, line 43 - line 63 see column 5, line 11 - line 12 see column 6, line 30 - line 33 | 1-7, 14, 16, 17, 19, 20 | |
| A | US, A. 3 933 659 (R.E. LYLE) 20 January 1976 cited in the application | 1-3, 5, 6, 14, 16, 17, 20, 21, 22, 23 | |
| A | EP, A. 0 353 854 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 7 February 1990 see page 9, line 25 - line 46 see page 10, line 39 - line 41 see page 14, line 47 see page 15, line 20 - line 23 see page 19, line 34 - line 35 see page 21, line 11 | 1, 7, 14, 16, 17, 19, 20, 21 | |
| A | WO, A. 9 202 602 (EXXON CHEMICAL PATENTS) 20 February 1992 see page 22, line 14 - line 16 | 18 | |
| A | US, A. 5 019 286 (G. SHAW) 28 May 1991 see column 1, line 7 - line 9 see column 9, line 30 - line 45 see column 9, line 56 | | |

The search was conducted by the patent examiner in the above-mentioned international search report. The search was conducted in the European Patent Office (EPO) by the European Patent Office (EPO) in a way that the search results are made public for the purpose of information. 21/07/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|---|------------------|
| US-A-4587026 | 06-05-86 | None | |
| EP-A-0314843 | 10-05-89 | None | |
| US-A-4170560 | 09-10-79 | US-A-4086172 25-04-78 AU-A-2388277 05-10-78 BE-A-853185 01-08-77 CA-A-1084035 19-08-80 DE-A-C 2711654 20-10-77 FR-A-B 2346438 28-10-77 GB-A-1581651 17-12-80 GB-A-1581652 17-12-80 GB-A-1581653 17-12-80 GB-A-1581654 17-12-80 JP-C-1396083 24-08-87 JP-A-52121009 12-10-77 JP-B-61058518 11-12-86 NL-A-7703602 04-10-77 | |
| US-A-3933659 | 20-01-76 | CA-A-1060878 21-08-79 DE-A-2530378 22-01-76 FR-A-B 2277882 06-02-76 GB-A-1522962 31-08-78 GB-A-1522963 31-08-78 GB-A-1522961 31-08-78 JP-A-51031369 17-03-76 | |
| EP-A-0353854 | 07-02-90 | JP-A-2060996 01-03-90 | |
| WO-A-9202602 | 20-02-92 | None | |
| US-A-5019286 | 28-05-91 | EP-A-0448238 25-09-91 | |

For more details about the search, see Official Journal of the European Patent Office, No. 11/93

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C10N 40:04

識別記号 庁内整理番号

F I

(72)発明者 リッチー, アンドルー ジェイムズ ダル
ジェル
アメリカ合衆国 07928 ニュージャージ
ー, チャタム, カンタベリー ロード83

(72)発明者 ライアー, ジャック
アメリカ合衆国 08816 ニュージャージ
ー, イーストブランズウィック, ジェンセ
ン ストリート 61